

## FORMATION OF DEPOSITED FILM

Publication number: JP5013347

Publication date: 1993-01-22

Inventor: SAKAI AKIRA; ISHIHARA SHUNICHI; SHIMIZU ISAMU

Applicant: CANON KK

Classification:

- international: H01L21/20; H01L21/205; H01L21/302; H01L21/3065;  
H01L21/336; H01L29/786; H01L31/18; H01L21/02;  
H01L29/66; H01L31/18; (IPC1-7): H01L21/205;  
H01L21/302

- european: H01L21/20B; H01L21/205; H01L21/3065; H01L31/18C4

Application number: JP19910184158 19910628

Priority number(s): JP19910184158 19910628

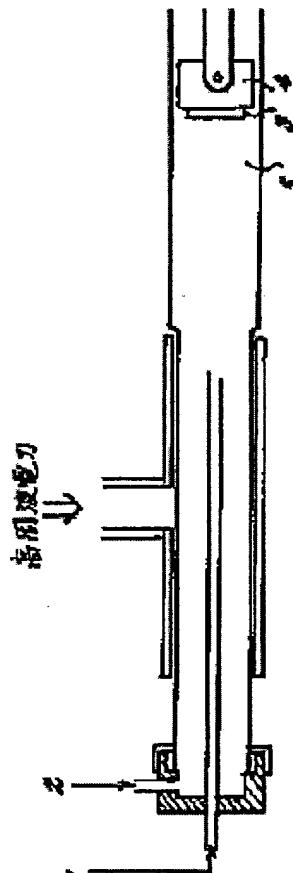
Also published as:

US5246886 (A1)

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP5013347

PURPOSE: To improve the characteristics of a film to be formed and improve the productivity by forming a thin film layer on a substrate, etching the thin film layer to leave a crystalline nucleus on the surface of the base and growing the crystalline nucleus before forming a deposited film. CONSTITUTION: Before forming a deposited film, a thin film which contains a silicon atom and a germanium atom is formed on a substrate 3. The substrate 3 is set on the holder 4 of a film forming device, hydrogen plasma processing is performed and a chemical species to be decomposed is introduced into the surface of the thin film which has the silicon atom and the germanium atom. Then, PH<sub>3</sub>/SiF<sub>4</sub> mixed gas is supplied from a gas introducing pipe and the deposition of silicon crystal is performed. The density of the crystalline nucleus obtained is controlled by suitably selecting the composition rate of germanium in the thin film layer, the film structure of the thin film layer and a hydrogen plasma condition of the layer thickness, and excellent crystal silicon or silicon germanium crystal is manufactured on the substrate 3 at a low temperature.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2006 EPO. All rts. reserv.

10975370

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 5013347 A2 19930122 <No. of Patents: 003>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applc No	Kind	Date
JP 5013347	A2	19930122	JP 91184158	A	19910628 (BASIC)
JP 2965094	B2	19991018	JP 91184158	A	19910628
US 5246886	A	19930921	US 903939	A	19920626

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 91184158 A 19910628

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 5013347 A2 19930122

FORMATION OF DEPOSITED FILM (English)

Patent Assignee: CANON KK

Author (Inventor): SAKAI AKIRA; ISHIHARA SHUNICHI; SHIMIZU ISAMU

Priority (No,Kind,Date): JP 91184158 A 19910628

Applc (No,Kind,Date): JP 91184158 A 19910628

IPC: \* H01L-021/205; H01L-021/302

CA Abstract No: ; 119(20)214369B

Derwent WPI Acc No: ; C 93-063136

JAPIO Reference No: ; 170272E000151

Language of Document: Japanese

Patent (No,Kind,Date): JP 2965094 B2 19991018

Patent Assignee: CANON KK

Author (Inventor): SAKAI AKIRA; ISHIHARA SHUNICHI; SHIMIZU ISAMU

Priority (No,Kind,Date): JP 91184158 A 19910628

Applc (No,Kind,Date): JP 91184158 A 19910628

IPC: \* H01L-021/205; H01L-021/3065

Language of Document: Japanese

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Patent (No,Kind,Date): US 5246886 A 19930921

PROCESS FOR DEPOSITING A SILICON-CONTAINING POLYCRYSTALLINE FILM ON A  
SUBSTRATE BY WAY OF GROWING GE-CRYSTALLINE NUCLEUS (English)

Patent Assignee: CANON KK (JP)

Author (Inventor): SAKAI AKIRA (JP); ISHIHARA SHUNICHI (JP); SHIMIZU  
ISAMU (JP)

Priority (No,Kind,Date): JP 91184158 A 19910628

Applc (No,Kind,Date): US 903939 A 19920626

National Class: \* 437228000; 437233000; 437109000; 437111000;  
437965000; 437967000; 437131000

IPC: \* H01L-021/465

Derwent WPI Acc No: \* C 93-063136

JAPIO Reference No: \* 170272E000151

Language of Document: English

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

US 5246886	P	19910628	US AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 91184158	A 19910628

US 5246886	P	19920626	US AE	APPLICATION DATA (PATENT)
			(APPL. DATA (PATENT))	

			US 903939	A 19920626
--	--	--	-----------	------------

US 5246886	P	19920817	US AS02	ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S INTEREST
			CANON KABUSHIKI KAISHA A CORP. OF JAPAN 3-	
			30-2 SHIMOMARUKO, OHTA-KU TOKYO, JAPA ;	

SAKAI, AKIRA : 19920710; ISHIHARA, SHUNICHI :  
19920710; SHIMIZU, ISAMU : 19920710

US 5246886  
US 5246886

P 19930921 US A PATENT  
P 19940920 US CC CERTIFICATE OF CORRECTION

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2965094号

(45)発行日 平成11年(1999)10月18日

(24)登録日 平成11年(1999)8月13日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
H 01 L 21/205  
21/3065

識別記号

F I  
H 01 L 21/205  
21/302

A

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-184158  
(22)出願日 平成3年(1991)6月28日  
(65)公開番号 特開平5-13347  
(43)公開日 平成5年(1993)1月22日  
審査請求日 平成9年(1997)3月11日

(73)特許権者 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72)発明者 酒井 明  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内  
(72)発明者 石原 俊一  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内  
(72)発明者 清水 勇  
神奈川県横浜市緑区荏田南5-20-3-  
501  
(74)代理人 弁理士 山下 穂平  
審査官 増山 剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 堆積膜形成方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に気相反応薄膜形成法を用いて多結晶膜を形成する堆積膜形成方法において、前記堆積膜を形成するのに先立ち、前記基体上に薄膜層を形成する工程と、この薄膜層にエッチング処理を施す工程と、結晶核を前記基体表面に残留させた後、結晶核を成長させる工程とを具備することを特徴とする堆積膜形成方法。

【請求項2】 前記薄膜層がシリコン原子およびゲルマニウム原子を含む薄膜層であることを特徴とする請求項1記載の堆積膜形成方法。

【請求項3】 前記エッチング処理が水素プラズマ処理であることを特徴とする請求項1あるいは請求項2記載の堆積膜形成方法。

【請求項4】 前記気相反応薄膜形成法が、シリコン原子およびハロゲン原子を含む化合物を分解することによ

2

り生成される活性種(A)と、この活性種(A)と化学的相互作用をする成膜用化学物質より生成される活性種(B)とをそれぞれ別個に成膜空間に導入して化学反応させ、前記成膜空間に設置された基体上に堆積膜を形成する方法であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の堆積膜形成方法。

【請求項5】 前記堆積膜の堆積速度が前記活性種(B)の濃度により律速されていることを特徴とする請求項4記載の堆積膜形成方法。

10 【請求項6】 前記堆積膜を成形するのに先立ち、前記基体上にシリコン原子およびゲルマニウム原子を含む薄膜層を形成し、ついで水素プラズマ処理を施す工程を含むことを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の堆積膜形成方法。

【請求項7】 前記基体上にシリコン原子およびゲルマ

ニウム原子を含む薄膜層を形成するに先立ち、前記基体表面に酸化ケイ素膜或いは、フッ化カルシウム膜から成る層を有することを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の堆積膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシリコンを含む機能性堆積膜、殊に半導体デバイス、太陽電池、感光デバイス、画像入力用のラインセンサー、撮像デバイスなどに用いる結晶性シリコンの堆積膜を形成するのに好適な方法に関する。

【0002】

【従来の技術】たとえば、多結晶シリコン膜の形成は主として常圧CVD法、LPCVD法、プラズマCVD法などが用いられており、一般的には、LPCVD法が広く用いられ企業化されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、たとえばLPCVD法では基体温度が高く安価なガラス基体などは用いることができず、高融点の石英基体などが用いられているが、その高コストのためより低温での薄膜形成が必要とされている。

【0004】また、結晶成長温度の低温化に関して、ECRプラズマ、MBE法、およびバイアスパッタ法など研究が発展に行なわれているが、より低温で良質な結晶を得るために、ガスの供給設備、成膜装置のクリーン度の向上などが必須の要素であり、高い運転コストおよび繁雑な管理を必要としている。

【0005】また、3次元集積回路の開発に向けて、SOI技術の一つとしてシリコン結晶の選択成長が研究されている。たとえば、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—HCl系のLPCVD法で、SiO<sub>2</sub>上への核形成を防ぐために成長／エッチングのサイクル法が試みられている。これは、SiO<sub>2</sub>上に核が形成される際に遅延時間が生じることに鑑み、この遅延時間内に原料のSiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を導入して成長させ、次にHClに切換えてSiO<sub>2</sub>上の多結晶シリコン核のみを除去して洗浄化を行ない、必要な膜厚がシリコン基体上に堆積するまで繰り返す方法である

(L.Jastrzebski, J. F. Corboy, J. T. McGinn and R. Pagliars, J. Electrochem. Soc. 130(1983)P.P.157 1)。しかしながら、成長／エッチングサイクルの時間分配や成長温度は欠陥密度に影響を与え、主に双晶、転移欠陥、積層欠陥、ポイドを多数発生し、実用化には至っていない。

【0006】以上の様な核密度の制御および粒径拡大技術には、その工程の複雑性、制御性、特殊性、容易性に多くの問題がある。またプロセス温度が高温となるため、安価なガラス基体などを用いることができないといった問題もあり、大粒径かつ少粒界の多結晶シリコン膜を容易に大面積で形成するには不適当である。

【0007】本発明は、この様な問題点を解決し、形成される膜の諸特性、成膜速度、再現性の向上、および膜品質の均一化を図りながら、膜の大面積化に適し、膜の生産性の向上および量産化を容易に達成することのできる堆積膜形成法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来の化学気相法による堆積膜形成方法における諸問題を解決し、上述の目的を達成すべく鋭意研究をつづけた結果完成したものであり、その骨子とするところは、基体上に気相反応薄膜形成法を用いて多結晶膜を形成する堆積膜形成方法において、前記堆積膜を形成するに先立ち、前記基体上に薄膜層を形成する工程と、この薄膜層にエッティング処理を施す工程と、結晶核を前記基体表面に残留させた後、結晶核を成長させる工程とを具備することにある。

【0009】本発明において、基体の表面上に形成される薄膜層は、好ましくはシリコン原子とハロゲン原子とを含む化合物で構成される。このような化合物としては、たとえば鎖状または環状水素化ケイ素化合物の水素原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、たとえば、Si<sub>u</sub>Y<sub>2u+2</sub> (uは1以上の整数、YはF、Cl、BrおよびIより選択された元素である)で示される鎖状ハロゲン化ケイ素、Si<sub>u</sub>Y<sub>v</sub> (vは3以上の整数、Yは前述の意味を有する)で示される環状ハロゲン化ケイ素、Si<sub>u</sub>H<sub>x</sub>Y<sub>y</sub> (uおよびYは前述の意味を有し、x+y=2uまたは2u+2である)で示される鎖状または環状化合物などが挙げられる。

【0010】具体的には、たとえばSi<sub>u</sub>F<sub>4</sub>、(SiF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>、(SiF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>、(SiF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、Si<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、Si<sub>4</sub>F<sub>10</sub>、Si<sub>5</sub>F<sub>12</sub>、Si<sub>6</sub>F<sub>14</sub>、(SiCl<sub>2</sub>)<sub>5</sub>、Si<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>、(SiBr<sub>2</sub>)<sub>5</sub>、Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>、Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>、Si<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>、Si<sub>3</sub>Br<sub>8</sub>、Si<sub>4</sub>HCl<sub>3</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、SiHBr<sub>3</sub>、SiH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、SiHI<sub>3</sub>、SiH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>、SiH<sub>3</sub>F<sub>3</sub>、SiCl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>などの、常温でガス状の、または容易にガス化し得るものが挙げられる。これらシリコン原子を含む化合物は1種で用いても、あるいは2種以上を併用してもよい。

【0011】またシリコン原子とハロゲン原子を含む化合物と、ゲルマニウム原子とハロゲン原子を含む化合物とを併用することも可能であり、たとえば鎖状または環状水素化ゲルマニウム化合物の水素の一部あるいは全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的にはたとえばGe<sub>u</sub>Y<sub>2u+2</sub> (uは1以上の整数、YはF、Cl、BrおよびIより選択された元素である)で示される鎖状ハロゲン化ゲルマニウム、Ge<sub>v</sub>Y<sub>w</sub> (vは3以上の整数、Yは前述の意味を有する)で示される環状ハロゲン化ゲルマニウム、Ge<sub>u</sub>H<sub>x</sub>Y<sub>y</sub> (uおよびyは前述の意味を有し、x+y=2uまたは2u+2であ

る) で示される鎖状または環状化合物などが挙げられる。

【0012】具体的にたとえば  $\text{GeF}_4$  、  $(\text{GeF}_2)_s$  、  $(\text{GeF}_2)_6$  、  $(\text{GeF}_2)_4$  、  $(\text{GeF}_2)_2$  、  $\text{Ge}_2\text{F}_6$  、  $\text{Ge}_3\text{F}_8$  、  $\text{GeHF}_3$  、  $\text{GeH}_2\text{F}_2$  、  $\text{GeH}_3\text{F}$  、  $\text{GeCl}_4$  、  $(\text{GeCl}_2)_s$  、  $\text{GeHCl}_3$  、  $\text{GeHBr}_3$  、  $\text{GeHI}_3$  、  $\text{Ge}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$  などのガス状態または容易にガス化し得るもののが挙げられる。これらのゲルマニウム化合物は 1 種用いても 2 種以上併用してもよい。これらの原料となる気体をガス (A) と記す。

【0013】本発明で用いられる活性種は、水素ガスおよび/またはハロゲン化合物 (たとえば  $\text{F}_2$  ガス、  $\text{Cl}_2$  ガス、 ガス化した  $\text{Br}_2$  、  $\text{I}_2$  など) が有利に用いられる。またこれらのガスに加えて、たとえばヘリウム、アルゴン、ネオンなどの不活性ガスを用いることもできる。これら活性種の複数を用いる場合には、予めこれらのガスを混合して活性化させてから前駆体と会合させても良いし、あるいはそれぞれ独立に複数のガスを活性化させて前駆体を会合させることもできる。これらの活性種の原料となる気体をガス (B) と記す。ガス (A) およびガス (B) を励起する方法としては、使用される装置の形式や操作条件を考慮して、マイクロ波、RF、低周波、直流などの電磁エネルギー、ヒーター加熱、赤外線加熱などによる熱エネルギー、光エネルギーなどの励起エネルギーが使用されるが、所望により上記励起エネルギーに加えて、触媒との接触または添加を行っても良い。前述したシリコン原子あるいはゲルマニウム原子とハロゲン原子を含む化合物に熱、光、放電などの励起エネルギーを加えることにより、所望により触媒の作用下で前駆体が形成可能である。

【0014】本発明において、成膜空間に導入される前記ガス (B) と前記ガス (A) との量の割合は、成膜条件、活性膜の種類などに従って適宜決められるが、好ましくは 20:1~1:20 (導入流量比) が適当であり、より好ましくは 10:1~1:10 の範囲である。

【0015】また本発明の方法により形成される堆積膜は、成膜中または成膜後に不純物元素でドーピングすることが可能である。使用する不純物元素としては、p型不純物として、周期律表第III族Aの元素、たとえば B、Al、Ga、In、Tl 等が好適なものとして挙げられ、n型不純物としては、周期律表第V族Aの元素、たとえば P、As、Sb、Bi 等が好適なものとして挙げられるが、特に B、Ga、P、Sb 等が最適である。ドーピングされる不純物の量は、所望される電気的・光学的特性に応じて適宜決定される。

【0016】このような不純物元素を成分として含む物質 (不純物導入用物質) としては、常温常圧でガス状であるか、あるいは少なくとも活性化条件下で気体になり、適宜の気化装置で容易に気化し得る化合物を選択す

るのが好ましい。この様な化合物としては、  $\text{PH}_3$  、  $\text{P}_2\text{H}_4$  、  $\text{PF}_3$  、  $\text{PF}_5$  、  $\text{PCl}_3$  、  $\text{AsH}_3$  、  $\text{AsF}_3$  、  $\text{AsF}_5$  、  $\text{AsCl}_3$  、  $\text{SbH}_3$  、  $\text{SbF}_5$  、  $\text{BF}_3$  、  $\text{BCl}_3$  、  $\text{BBr}_3$  、  $\text{B}_2\text{H}_6$  、  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  、  $\text{B}_3\text{H}_9$  、  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  、  $\text{B}_6\text{H}_{10}$  、  $\text{B}_6\text{H}_{12}$  、  $\text{AlCl}_3$  、 あるいは  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  、  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  、  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  、  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  、  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  、  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  、  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  、  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  等の有機化合物等を挙げができる。不純物元素を含む化合物は、1種で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0017】不純物導入用物質は、活性化空間 (A) および (または) 活性化空間 (B) に、活性種および前駆体のそれぞれを生成する物質と共に導入して活性化しても良いし、あるいは活性化空間 (A) および活性化空間 (B) とは別の第3の活性化空間 (C) において活性化しても良い。

【0018】不純物導入用物質と前述の活性化エネルギーを適宜選択して採用することができる。不純物導入用物質を活性化して生成される活性種 (PN) は活性種および (または) 前駆体と予め混合されて、または独立に成膜空間に導入される。

【0019】本発明において、堆積膜を形成するに先立ち、基体上にシリコン原子およびゲルマニウム原子を含む薄膜層を形成するが、この薄膜層の形成方法としては、抵抗加熱および、電子ビームによる真空蒸着法、シリコン原子およびゲルマニウム原子を含む気体を高周波および直流の電磁エネルギーの付与により分解して薄膜を形成する化学気相法 (CVD法) 、シリコン原子およびゲルマニウム原子を含むターゲットを不活性ガスおよび反応性ガスの高周波および直流の電磁エネルギーの付与によるスパッタリング法などにより作製することが可能であり、さらにシリコン原子とハロゲン原子を含む化合物を分解することにより生成される活性種 (A) と、この活性種 (A) と化合相互作用をする成膜用化合物質より生成される活性種 (B) とをそれぞれ別個に成膜空間に導入して化学反応させる堆積膜の形成方法によっても作製可能である。

【0020】このようにして作製されるシリコン原子およびゲルマニウム原子を含む薄膜層は、水素原子、およびハロゲン原子を含んでいても含んでいなくても構わない。また本発明において、このシリコン原子およびゲルマニウム原子を含む薄膜層のシリコン原子およびゲルマニウム原子の組成比は、適用された作製方法に応じて実験条件を適宜変化させることにより連続的に変化させることができあり、その組成比は、ゲルマニウム原子のシリコン原子に対する濃度が  $10^{-4}$  at% から 50 at% の範囲であり、後に述べる水素プラズマ処理の条件に合わせて適宜選択することが可能である。

【0021】このシリコン原子およびゲルマニウム原子

を含む薄膜層の層厚は 1 原子層であってもよく、また島状であっても連続膜であっても構わない。構造はアモルファス、微結晶、多結晶、単結晶のいずれでもよく、水素プラズマ処理の条件を適宜選択することにより所望の結晶核密度を形成することが可能である。

【0022】本発明において、「水素プラズマ処理」とは、水素ガスに高周波および直流の電磁エネルギーを付与することによって分解生成される化学種を、先に述べたシリコン原子およびゲルマニウム原子を含む薄膜層の表面を導入処理することであり、この活性種によるゲルマニウム原子のエッチング速度がシリコン原子のエッチング速度に比べて遅いため、ゲルマニウム原子が基体表面に点在し、結晶核として残存することが可能である。このようにして基体表面に残存するゲルマニウム原子を主成分とした結晶核の密度は、ゲルマニウムの薄膜層内の組成比および薄膜層の膜構造、および層厚に対する水素プラズマ条件を適宜選択することにより制御することが可能である。

【0023】本発明において、基体としては、導電物質、絶縁物質、透光性および遮光性物質のいずれであってもよく、また可挠性物質でもよい。

【0024】このような基体の表面に、上述したゲルマニウム原子を主成分とした結晶核を形成した後に、結晶核を中心に結晶成長を行なうためには、選択成長条件が必要であり、シリコン原子とハロゲン原子を含む化合物を分解することにより生成される活性種 (A) と、この活性種 (A) を化学的相互作用をする成膜用化学物質より生成される活性種 (B) とをそれぞれ別個に成膜空間に導入して化学反応させて、この成膜空間に設置された基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、堆積膜の堆積速度が活性種 (B) の濃度で律速される領域であることが必要である。

【0025】さらに、選択性向上のために、核形成密度の低い層をシリコン原子およびゲルマニウム原子を含む薄膜層を形成するに先立ち形成することも可能である。具体的には、酸化ケイ素膜、フッ化カルシウム膜などを適宜形成しておくことも可能である。

【0026】なお、ここで言う「選択性」とは、ゲルマニウム原子を主成分とする結晶核の成長速度と核形成密度の低い面に出現する結晶核の発生速度との比と定義する。図1は本発明の実験例を示す装置の略図である。同図において、1はシリコン原子とハロゲン原子を含む化合物を導入するガス導入管、2はシリコン原子とハロゲン原子を含む化合物を分解することにより生成される活性種 (A) と化学反応する成膜用化学物質より生成される活性種 (B) を導入するガス導入管、3は基体、4は基体3を保持するホルダーであり、基体温度を適宜設定できる様にヒーターが内蔵されている。ガス導入管1および2より導入される各ガスのうち、成膜に利用されなかった残余ガスは、未反応または反応生成物を含め、真

空ポンプ(図示せず)で排気される。

【0027】ガス導入管1より導入されるシリコン原子とハロゲン原子を含む化合物は、高周波電力発生装置の制御により、一部または全てが分解され会合空間5へ導入される。一方、ガス導入管2より活性種 (B) となるガスを導入し、高周波電力発生装置によりプラズマ分解され、活性種 (B) を生成し、会合空間5へ導入される。会合空間5において、シリコン原子とハロゲン原子を含む化合物の分解生成物である活性種 (A) と、これと化学反応する活性種 (B) とが化学反応をすると共に、基体3へと輸送され、基体表面反応を経て、堆積膜を形成する。3の基体としてガラス基体を用い、堆積に先立って次のような方法によりアモルファシリコンゲルマニウム(以下a-SiGe膜と略す)膜を形成した。

【0028】即ち、従来のRFグロー放電のプラズマCVD装置によりSiH<sub>4</sub>、GeH<sub>4</sub>およびH<sub>2</sub>ガスの分解によってa-SiGeを作製した。作製条件を後記の表1に示す。

【0029】膜厚が10Åになるように、堆積時間を10秒とした。GeH<sub>4</sub>流量は0.1~1sccmの範囲で選択し、Ge濃度の異なるa-SiGe膜を複数個作製した。次に、これらの膜を図1に示した装置のホルダー4にセットして水素プラズマ処理を行なった。この処理において、ガス導入管2よりH<sub>2</sub>ガス20sccmを導入し、真空排気バルブ(図示せず)を調整して内圧を20mTorrに保持する。基体ホルダーのヒーターに通電して基体温度を300°Cに保持し、安定するのを待って高周波電力(図示せず)を投入する。このときのパワーは300Wである。パワー投入後数秒でプラズマが発生し、H<sub>2</sub>ガスがプラズマ分解され、これが活性種としてa-SiGe膜表面に供給される。プラズマ発生から5秒後に高周波電力およびヒーターの各通電を停止し、H<sub>2</sub>ガスの供給を停止した後、Arガスに切換え、成膜空間を大気圧に戻してから基体3を取り出す。

【0030】基体3の表面のTEM写真観察を行なったところ、ゲルマニウム結晶核が表面に点在しているのが確認された。この結晶核は、高倍率の格子イメージにより、ゲルマニウム結晶であることがわかり、結晶核の大きさは、前記の水素プラズマ条件下では約300Åで、形状はほぼ球形であることが確認された。このようにして得られた結晶核の密度と、水素プラズマ処理前のa-SiGe膜のGe濃度との関係を図2に示す。Ge濃度の制御は、GeH<sub>4</sub>ガス流量を表1に示した範囲で適宜選択することにより可能であり、図2においてGe濃度に対して水素プラズマ処理を実施することで結晶核密度Nの制御が可能であることがわかる。

【0031】このように本発明では、結晶核密度の制御が可能であり、水素プラズマ処理を実施した後、図1の装置において大気圧に戻すことなく直ちに結晶核の成長

を行なうことが可能である。先に述べた水素プラズマ処理を終えた後、各ガス導入管より所定のガスを後記の表2に示す流量で流すとともに、高周波電力、基体温度、圧力を適宜調整して結晶シリコンの成長を行なうことが可能である。

【0032】さらに結晶シリコンの成長を行なう際に基体表面の結晶核の存在する以外の表面に核形成密度の低い層を設けることも可能である。核形成密度の低い材料としては、酸化ケイ素およびフッ化カルシウム膜が挙げられるが、酸化ケイ素膜は、熱酸化法、化学気相法、プラズマ化学気相法などの各方法により適宜作製でき、フッ化カルシウム膜は主に抵抗加熱、電子ビーム蒸着により容易に作製可能である。

### 【0033】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

【0034】(実施例1) 本実施例では、前述の図1の実験例で得られた、Ge結晶核を有する基体上に結晶シリコンを成長させ、その結果の評価をH<sub>11</sub>測定により行なった。実験例で説明したように、基体3として、ガラス基体上にRFプラズマCVD装置で作製したa-SiGe膜10Å、膜中Ge濃度 $1 \times 10^{-2}$ at%のものを堆積する。

【0035】次に、この基体を図1に示した装置のホルダー4にセットして水素プラズマ処理を行なった。この処理において、ガス導入管2よりH<sub>2</sub>ガス20sccmを導入し、内圧を20mTorrに真空排気バルブ(図示せず)を調整して保持する。基体ホルダーのヒーターに通電し、基体温度を300°Cに保持し安定するのを待って高周波電力(図示せず)を投入する。このときのパワーは300Wである。パワー投入後、数秒でプラズマが発生してH<sub>2</sub>ガスがプラズマ分解され、活性種としてa-SiGe膜表面に供給される。プラズマ発生から5秒後に高周波電力の通電を停止し、H<sub>2</sub>ガスの供給を停止した後、表2に示す条件に設定し、さらにH<sub>11</sub>測定用にSiF<sub>4</sub>に代えてPH<sub>3</sub>／SiF<sub>4</sub>混合ガス(濃度3ppm)をガス導入管より流し、シリコン結晶の堆積を行なった。堆積時間5分で膜厚は1.0μmとなる。このようにして作製された結晶シリコン膜を、その表面にAl電極を真空蒸着で作製し、van der Pauw法によるH<sub>11</sub>測定を行なったところ、電子キャリア濃度 $4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、H<sub>11</sub>移動度 $9.0 \text{ cm}^2/\text{v.s}$ の良好な値を得た。また得られた結晶シリコン膜をラマン散乱分光法により観測したところ、Si-SiのTOモードピーク( $520 \text{ cm}^{-1}$ )のみにピークが確認され、多結晶であることがわかった。

【0036】(比較例1) a-SiGeの堆積と水素プラズマ処理の工程を行なわない場合、即ち、ガラス基体上に直接結晶シリコン膜を【実施例1】と同一の条件で堆積させると、電子キャリア濃度 $5.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、

H<sub>11</sub>移動度 $1.0 \text{ cm}^2/\text{v.s}$ となり、またラマン散乱分光法で $520 \text{ cm}^{-1}$ ピークと $480 \text{ cm}^{-1}$ に裾を持つマイクロクリスタル構造になっていることが確認できた。

【0037】(実施例2) 次にガラス基体上に、図3に示すMIS構造の多結晶シリコン太陽電池を作製する例を示す。

【0038】図3において、301はガラス基体、302はグリット型のAl電極、303は酸化ケイ素層、304は多結晶シリコン層、305はAl電極であり、光入射はガラス基体より行なう構造である。

【0039】まず、ガラス基体上に真空蒸着でAl電極を作製し、その上に酸化ケイ素膜を低温酸化法で作製する。作製条件は後記の表3に示す。この条件下では、堆積時間10秒で30の酸化ケイ素膜が堆積可能である。

【0040】次に前述の実験例と同様にしてRFプラズマCVD法で基体を作製した。a-SiGe膜の膜厚は10Å、膜中Ge濃度は $1 \times 10^{-2}$ at%である。

【0041】次に、この基体を図1に示した装置のホルダー4にセットし、水素プラズマ処理を行なった。この処理において、ガス導入管2よりH<sub>2</sub>ガス20sccmを導入し、真空排気バルブ(図示せず)を調整して内圧を20mTorrに保持する。基体ホルダーのヒーターに通電し、基体温度を300°Cに保持し安定するのを待って高周波電力(図示せず)を投入する。このときのパワーは300Wである。パワー投入後数秒でプラズマが発生してH<sub>2</sub>ガスがプラズマ分解され、活性種としてa-SiGe膜表面に供給される。プラズマ発生から5秒後に高周波電力の通電を停止しH<sub>2</sub>ガスの供給を停止した後、表2に示す条件に設定しさらにH<sub>11</sub>測定用にSiF<sub>4</sub>に代えてPH<sub>3</sub>／SiF<sub>4</sub>混合ガス(濃度0.5ppm)をガス導入管より流し、シリコン結晶の堆積を行なった。堆積時間は100分で20μmとなる。このようにして作製された結晶シリコン膜上にAl電極を真空蒸着で作製した。このようにして作製されたMISシリコン太陽電池の諸特性は、AM1.5、照射強度100mW/cm<sup>2</sup>における開放電圧V<sub>oc</sub> = 575mV、短絡電流J<sub>sc</sub> = 30mA/cm<sup>2</sup>、FF = 73%、変換効率η = 12.6%と良好な値であった。なお、これは光閉じ込め構造を持たないときのものであり、反射防止層およびテクスチャ化の工夫によりさらに特性改善が期待される。

【0042】(比較例2) 実施例2において、a-SiGe膜の作製および水素プラズマ処理工程を含まない従来の作製技術に従がい、他の条件は同一として作製した太陽電池の諸特性は、V<sub>oc</sub> = 550mV、J<sub>sc</sub> = 28mA/cm<sup>2</sup>、FF = 65%、η = 10.0%に止まっていた。

【0043】(実施例3) 次にステンレス基体上に図4に示す結晶シリコンゲルマニウム(以下c-SiGeと略す)を用いたP-N接合型太陽電池の作製例を示す。

【0044】図4において、401はステンレス基体、402はN型c-SiGe、403はP型結晶シリコ

ン。404は透明導電膜、405は集電電極である。

【0045】前述の実験例で説明したように、ステンレス基体401上にRFプラズマCVD法で作製したa-SiGe膜(厚さ10Å、膜中のGe濃度 $1 \times 10^{-2}$ at%)を堆積する。

【0046】次に、この基体を図1に示した装置のホルダー4にセットして水素プラズマ処理を行なった。この処理において、ガス導入管2よりH<sub>2</sub>ガス20sccmを導入し、真空排気バルブ(図示せず)を調整して内圧を200mTorrに保持する。基体ホルダーのヒーターに通電して基体温度を300°Cに保持し、安定するのを待って高周波電力(図示せず)を投入する。このときのパワーは300Wである。パワー投入後数秒でプラズマが発生してH<sub>2</sub>ガスがプラズマ分解され、これが活性種としてa-SiGe膜表面に供給される。プラズマ発生から5秒後に高周波電力の通電を停止し、H<sub>2</sub>ガスの供給を停止した後、後記の表3に示す条件でSiF<sub>4</sub>ガスに代えてGeF<sub>4</sub>/Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>混合ガス(GeF<sub>4</sub>:SiF<sub>4</sub>=40:60かつPH<sub>3</sub>/(GeF<sub>4</sub>+Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)=1ppm)を20sccmガス導入管1より導入する。

【0047】堆積時間90分で膜厚は2μmとなる。次に高周波電力の通電および各ガスの供給を停止した後、表3に示す条件でSiF<sub>4</sub>ガスに代えてBF<sub>3</sub>/SiF<sub>4</sub>混合ガス(BF<sub>3</sub>/SiF<sub>4</sub>=10ppm)を76sccmガス導入管1より導入する。この条件下で200Åのc-SiP層を堆積させ、透明導電膜および集電電極を形成させ太陽電池の特性を測定した。AM1.5、照射強度100mW/cm<sup>2</sup>において、V<sub>oc</sub>=490mV、J<sub>sc</sub>=30.5mA/cm<sup>2</sup>、FF=62%、η=9.3%の良好な値を得た。

【0048】(比較例3)実施例3において、a-SiGe膜の作製および水素プラズマ処理工程を行なわず、他の条件は同一として作製した太陽電池の諸特性は、V<sub>oc</sub>=420mV、J<sub>sc</sub>=28.2mA/cm<sup>2</sup>、FF=58%、η=6.7%に止まっている。

【0049】(実施例4)ガラス基体上に、図5に示すTFTを作製した例について説明する。図5において501ガラス基体、502はソース電極、503はドレイン電極、504はゲート電極、505は酸化ケイ素膜、506は結晶シリコン膜である。

【0050】ガラス基体上にA1のゲート電極を真空蒸着により作製し、次に酸化ケイ素膜を実施例2の表3で用いた作製条件で作製する。但し堆積時間は500秒で1500Åの層膜とした。

【0051】次に、この基体を図1に示した装置のホルダー4にセットして水素プラズマ処理を行なった。この処理において、ガス導入管2よりH<sub>2</sub>ガス20sccmを導入し、真空排気バルブ(図示せず)を調整して内圧を200mTorrに保持する。基体ホルダーのヒーターに通電して基体温度を300°Cに保持し、安定するのを待って

高周波電力(図示せず)を投入する。このときのパワーは300Wである。パワー投入後数秒でプラズマが発生し、H<sub>2</sub>ガスがプラズマ分解され、活性種としてa-SiGe膜表面に供給される。プラズマ発生から5秒後に高周波電力の通電を停止してH<sub>2</sub>ガスの供給を停止した後、表2に示す条件において堆積時間は45秒で1500Åの結晶シリコンを堆積した。次にソース電極502およびドレイン電極503を、A1の真空蒸着および所定のホトリソグラフィ技術により作製する。このようにして作製されたTFTの移動度を測定したところ、 $\mu=130\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と良好な値を得ることができた。

【0052】(従来例)実施例4において、a-SiGe膜の作製および水素プラズマ処理工程を行なわず、他の条件は同一として作製したTFTの移動度は10cm<sup>2</sup>/V·sに止まっている。

【0053】

【表1】

ガス種	流量
SiH <sub>4</sub>	5sccm
GeH <sub>4</sub>	0.1~1sccm
H <sub>2</sub>	20sccm

RFパワー 1W  
圧力 500mTorr  
基体温度 320°C  
堆積速度 1Å/sec

【0054】

【表2】

ガス導入管	ガス種	ガス流量
1	SiF <sub>4</sub>	76sccm
2	H <sub>2</sub>	30sccm
	Ar	76sccm

高周波電力 2.45GHz、400W  
基体温度 300°C  
圧力 100mTorr

【0055】

【表3】

ガス種	流 量
SiH <sub>4</sub>	10 sccm
O <sub>2</sub>	1 sccm

基体温度 320°C  
圧力 100 mTorr

## 【0056】

【発明の効果】以上述べたように本発明により非晶質基体上に300°C程度の低温で良質の結晶シリコンあるいはシリコングルマニウム結晶が得られるようになり、これによって太陽電池では変換効率の向上が、またTFTでは電子の移動度の向上が達成される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で用いられた成膜装置の模式的断面図。

【図2】水素プラズマ処理による堆積膜中のGe濃度と結晶核密度との変化を示すグラフ。

【図3】本発明方法にしたがって作製されたMIS型太陽電池の縦断面図。

【図4】本発明方法にしたがって作製されたP-N型太陽電池の縦断面図。

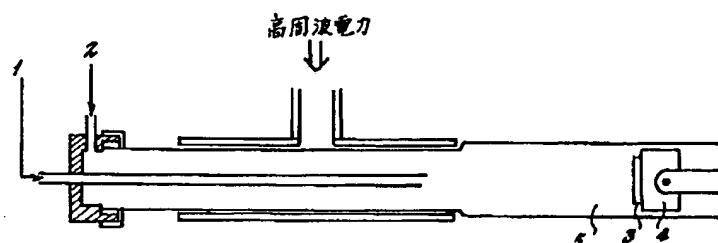
\* 【図5】本発明方法にしたがって作製されたTFTの縦断面図。

## 【符号の説明】

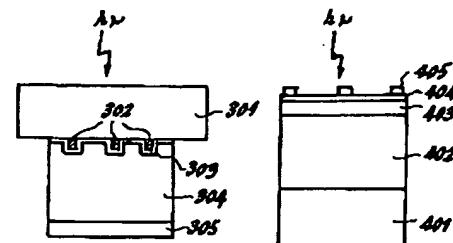
1	ガス導入管
2	ガス導入管
3	基体
4	ホルダー
5	会合空間
301	ガラス基体
302	A1電極
303	酸化ケイ素層
304	多結晶シリコン層
305	A1電極
401	ステンレス基体
402	N型c-SiGe層
403	P型c-Si
404	透明導電膜
405	集電電極
501	ガラス基体
502	ソース電極
503	ドレイン電極
504	ゲート電極
505	酸化ケイ素膜
506	結晶シリコン膜

\*

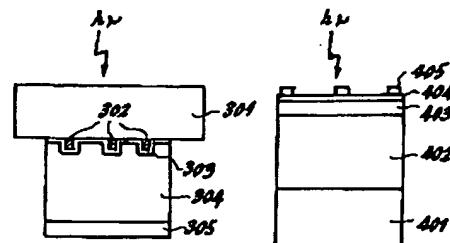
【図1】



【図3】



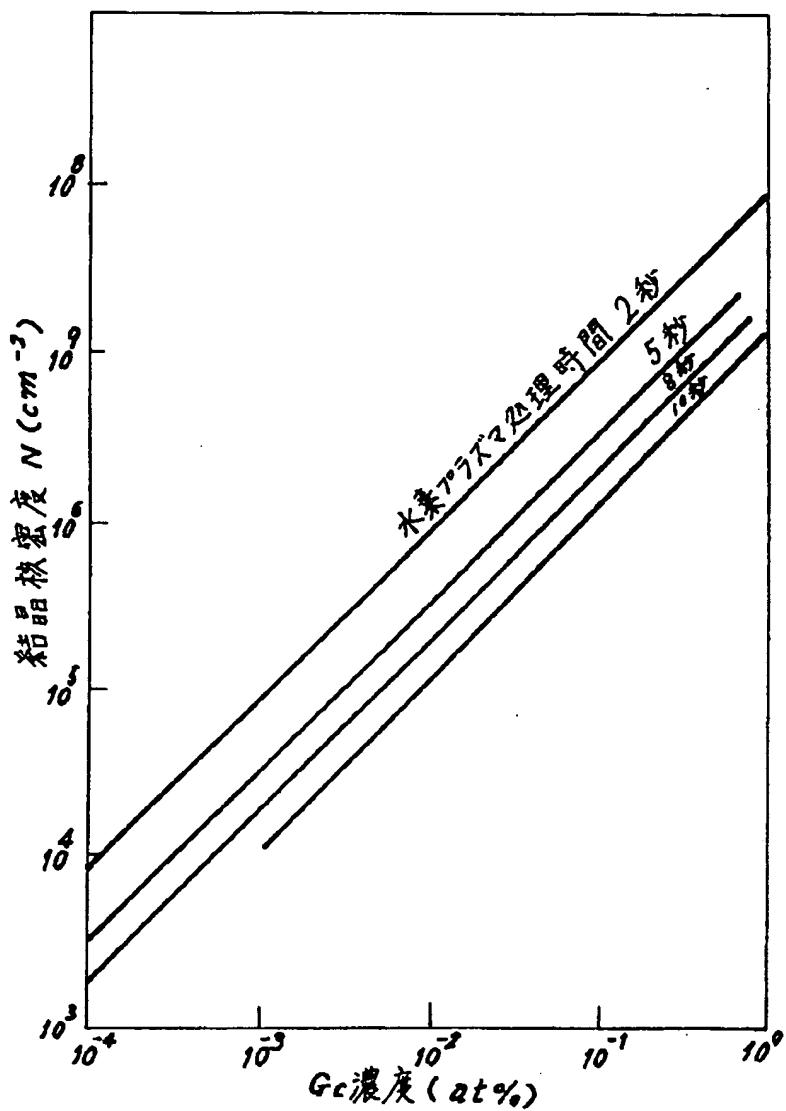
【図4】



【図5】



【図2】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. <sup>6</sup>, DB名)

H01L 21/205

H01L 21/3065